

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-122872  
 (43)Date of publication of application : 26.04.2002

(51)Int.CI. G02F 1/1339  
 C08F 2/48  
 G02F 1/1341  
 G09F 9/00

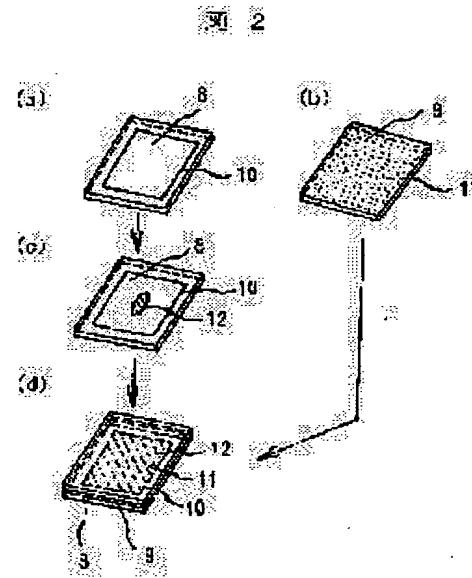
(21)Application number : 2000-316851 (71)Applicant : HITACHI LTD  
 (22)Date of filing : 12.10.2000 (72)Inventor : TAJIMA TETSUO  
 MIWA HIROAKI  
 SUDO RYOICHI

## (54) LIQUID CRYSTAL DISPLAY DEVICE AND METHOD OF MANUFACTURING THE SAME

## (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a new liquid crystal display device of high reliability having preferable alignment characteristics of the liquid crystal, which is manufactured by using a photosealing resin composition as a sealing material, taking little time for injection of the liquid crystal, suppressing misalignment of the two substrates or gap fluctuation to extremely small, without causing contamination of the liquid crystal or intrusion of dust and without damaging alignment layers on the electrode substrates and a method of manufacturing the device.

**SOLUTION:** A photosealing sealing material is applied on at least one of two electrode substrates with alignment layers facing each other, and spacers are scattered on and fixed to one of the electrode substrates. Then, the liquid crystal in a required amount is dropped onto the electrode substrate where the sealing material is applied and the two electrode substrates are stacked one on another under vacuum. Then, the sealing material is irradiated with a light of  $\geq 350$  nm wavelength under normal pressure to stick together the substrates.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

**\* NOTICES \***

**JPO and NCIPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.**

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

**CLAIMS**

---

**[Claim(s)]**

**[Claim 1]** The liquid crystal display characterized by irradiating light with a wavelength of 350nm or more, and sticking on a sealant by ordinary pressure after carrying out initial complement dropping of the liquid crystal and laying two above-mentioned electrode substrates on top of the electrode substrate which has arranged the photoresist sealant at least to one side of two electrode substrates with the orientation film which counter, and has arranged the sealant after sprinkling the spacer to one of electrode substrates and making it fix to them in a vacuum.

**[Claim 2]** The manufacture approach of the liquid crystal display according to claim 1 characterized by for the viscosity of 25 degrees C applying the radical polymerization mold photo-setting resin constituent of 40 - 100 Pa·s, irradiating light with a wavelength of 350nm - 780nm as the light source as a sealant, and stiffening a sealant.

**[Claim 3]** The manufacture approach of the liquid crystal display according to claim 2 characterized by applying an acrylic photo-setting resin constituent, carrying out optical cutoff of the orientation film surface by mask material as a radical polymerization mold photo-setting resin constituent which is a sealant, irradiating ultraviolet radiation and carrying out photo-curing of the sealant.

**[Claim 4]** The manufacture approach of the liquid crystal display according to claim 2 characterized by applying an acrylic photo-setting resin constituent, irradiating the ultraviolet radiation which let the cut-off filter (thing for intercepting light with a wavelength of 350nm or less) pass as a radical polymerization mold photo-setting resin constituent which is a sealant, and carrying out photo-curing of the sealant.

**[Claim 5]** The manufacture approach of the liquid crystal display according to claim 2 characterized by applying an en / thiol system photo-setting resin constituent, carrying out optical cutoff of the orientation film surface by mask material as a radical polymerization mold photo-setting resin constituent which is a sealant, irradiating ultraviolet radiation and carrying out photo-curing of the sealant.

**[Claim 6]** The manufacture approach of the liquid crystal display according to claim 2 characterized by applying an en / thiol system photo-setting resin constituent, irradiating the ultraviolet radiation which let the cut-off filter (thing for intercepting light with a wavelength of 350nm or less) pass as a radical polymerization mold photo-setting resin constituent which is a sealant, and carrying out photo-curing of the sealant.

**[Claim 7]** The manufacture approach of the liquid crystal display according to claim 2 characterized by applying acrylic, and an en / thiol system mixing photo-setting resin constituent, carrying out optical cutoff of the orientation film surface by mask material as a radical polymerization mold photo-setting resin constituent which is a sealant, irradiating ultraviolet radiation and carrying out photo-curing of the sealant.

**[Claim 8]** The manufacture approach of the liquid crystal display according to claim 2 characterized by applying acrylic, and an en / thiol system mixing photo-setting resin constituent, irradiating the ultraviolet radiation which let the cut-off filter (thing for intercepting light with a wavelength of 350nm or less) pass as a radical polymerization mold photo-setting resin constituent which is a sealant, and carrying out photo-curing of the sealant.

**[Claim 9]** The manufacture approach of the liquid crystal display according to claim 2 characterized by applying the acrylic photo-setting resin constituent which blended the adhesion promoter as a radical polymerization mold photo-setting resin constituent which is a sealant, carrying out optical cutoff of the orientation film surface by mask material, irradiating ultraviolet radiation and carrying out photo-curing of the sealant.

**[Claim 10]** The manufacture approach of the liquid crystal display according to claim 2 characterized by applying the acrylic photo-setting resin constituent which blended the adhesion

promoter as a radical polymerization mold photo-setting resin constituent which is a sealant, irradiating the ultraviolet radiation which let the cut-off filter (thing for intercepting light with a wavelength of 350nm or less) pass, and carrying out photo-curing of the sealant.

[Claim 11] The manufacture approach of the liquid crystal display according to claim 2 characterized by applying the en / thiol system photo-setting resin constituent which blended the adhesion promoter as a radical polymerization mold photo-setting resin constituent which is a sealant, carrying out optical cutoff of the orientation film surface by mask material, irradiating ultraviolet radiation and carrying out photo-curing of the sealant.

[Claim 12] The manufacture approach of the liquid crystal display according to claim 2 characterized by applying the en / thiol system photo-setting resin constituent which blended the adhesion promoter as a radical polymerization mold photo-setting resin constituent which is a sealant, irradiating the ultraviolet radiation which let the cut-off filter (thing for intercepting light with a wavelength of 350nm or less) pass, and carrying out photo-curing of the sealant.

[Claim 13] The manufacture approach of the liquid crystal display according to claim 2 characterized by applying the acrylic, and the en / thiol system mixing photo-setting resin constituent which blended the adhesion promoter as a radical polymerization mold photo-setting resin constituent which is a sealant, carrying out optical cutoff of the orientation film surface by mask material, irradiating ultraviolet radiation and carrying out photo-curing of the sealant.

[Claim 14] The manufacture approach of the liquid crystal display according to claim 2 characterized by applying the acrylic, and the en / thiol system mixing photo-setting resin constituent which blended the adhesion promoter as a radical polymerization mold photo-setting resin constituent which is a sealant, irradiating the ultraviolet radiation which let the cut-off filter (thing for intercepting light with a wavelength of 350nm or less) pass, and carrying out photo-curing of the sealant.

[Claim 15] The liquid crystal display according to claim 1 characterized by attaching the thin film transistor (TFT) and the light filter to one side, and another side having the transparency electric conduction film in two electrode substrates with the orientation film which counter.

[Claim 16] The manufacture approach of the liquid crystal display according to claim 15 characterized by for the viscosity of 25 degrees C applying the radical polymerization mold photo-setting resin constituent of 40 - 100 Pa·s, irradiating light with a wavelength of 350nm - 780nm as the light source as a sealant, and stiffening a sealant.

[Claim 17] The manufacture approach of the liquid crystal display according to claim 15 characterized by applying an acrylic photo-setting resin constituent, carrying out optical cutoff of the orientation film surface by mask material as a radical polymerization mold photo-setting resin constituent which is a sealant, irradiating ultraviolet radiation and carrying out photo-curing of the sealant.

[Claim 18] The manufacture approach of the liquid crystal display according to claim 15 characterized by applying an acrylic photo-setting resin constituent, irradiating the ultraviolet radiation which let the cut-off filter (thing for intercepting light with a wavelength of 350nm or less) pass as a radical polymerization mold photo-setting resin constituent which is a sealant, and carrying out photo-curing of the sealant.

---

## DETAILED DESCRIPTION

---

### [Detailed Description of the Invention]

#### [0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the liquid crystal display used as a thin shape, a light weight, and a low-power display, and its manufacture approach.

#### [0002]

[Description of the Prior Art] In recent years, as a thin shape, a light weight, and a low-power display, the liquid crystal display is used in every direction, and is in the situation whose availability will increase further from now on.

[0003] From the former, manufacture of a liquid crystal display is the process which used the heat-curing mold sealant of a table 1, and requires long duration.

#### [0004]

[A table 1]

表 1

工程	熱硬化型	光硬化型
スペーサ 散布	スペーサ シール材	—
シール材 塗布	TFT基板 カラーフィルタ基板	—
溶媒乾燥		10分 (120°C)
アライ メント	約20μm	2分 (80°C)
ギャップ 出し	7μm	1.0h 90~100°C
シール材 加熱硬化		10h (90~190°C)
液晶注入	液晶	4 h (RT)
封入口 封止		4 h (RT)

RT : 25°C

[0005] The attempt which it is going to improve at the short-time process using current and the photo-curing mold sealant of a table 1 is just going to be made. The short-time process closed under liquid crystal coexistence using a photo-curing mold sealant is expected to be especially shown in the right of a table 1.

[0006] As an approach of manufacturing a liquid crystal display, the following approaches are proposed from the former.

[0007] (1) As shown in drawing 1 (a) and (b), it is in the condition which pressurized two electrode substrates 2 with the orientation film with which the orientation film 1 (polyimide of construction material is in use) stuck to the maximum inside, and which counter. In the container made by hardening the heat-curing mold epoxy system sealant 4, and carrying out adhesion immobilization, maintaining fixed spacing with a spacer 3. The approach pour in liquid crystal 5 by the vacuum or application of pressure through the liquid crystal inlet 6 in which it was beforehand prepared by the seal section, and liquid crystal 5 closes the liquid crystal inlet 6 using the sealing agent 7 which consists of a heat-curing mold epoxy resin or ultraviolet curing mold acrylic resin so that there may be no leakage appearance.

[0008] (2) The approach are using an ultraviolet curing mold epoxy resin or ultraviolet curing mold acrylic resin as a sealant 4, and using [ on the above (1) and ] ultraviolet curing mold acrylic resin as a sealing agent 7.

[0009] (3) Drawing 2 (a) How to carry out constant-rate dropping of the liquid crystal 12, and stick [ arranges a sealant 10 at least at one of the two of two electrode substrates 8 and 9 with the orientation film which counter as shown in - (d), and ] two electrode substrates 8 and 9 on the electrode substrate 8 in a vacuum.

[0010] (4) Drawing 3 (a) How to arrange the sealant 16 which prepared the liquid crystal exhaust port 15 beforehand for at least one of the two of two electrode substrates 13 and 14 with the orientation film which counter as shown in - (e), trickle liquid crystal 18 more than an initial complement on the electrode substrate 13, discharge the liquid crystal of lamination and an excess for two above-mentioned electrode substrates in a vacuum, and close the liquid crystal exhaust port 15 using a sealing agent 19.

[0011]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] However, by the above (1) and the approach of (2), in order that an inlet may contact liquid crystal, it is easy to generate a trouble in a display panel by liquid crystal contamination or dust mixing. Moreover, there is a fault which liquid crystal

impregnation takes long duration.

[0012] Moreover, although the above (1) and the measures of the technical problem of the approach of (2) are enough taken by the above (3) and the approach of (4) as shown in JP,62-89025,A and JP,6-235925,A, about a sealant, reference is hardly made. As a sealant, ultraviolet curing mold resin is effective compared with the point which improves a location gap and gap variation of the productivity of a liquid crystal display, and two substrates to heat-curing mold resin.

[0013] however, the viscosity of 25 degrees C of a sealant is too low, even if it uses which sealant, a sealant flows to a liquid crystal side and the target display screen is not obtained, or If the big technical problem that the viscosity of 25 degrees C is too high, and gap \*\*\*\* becomes imperfection occurs and ultraviolet curing mold resin is further used as a sealant The orientation film on the electrode substrate of a carrier beam liquid crystal display received breakage for the exposure of ultraviolet radiation at the time of hardening, and the big technical problem that the orientation property of liquid crystal was spoiled occurred.

[0014] this invention be make that a technical problem which be mentioned above should be solve , and do not require time amount for impregnation of liquid crystal , but its location gap and gap variation of two substrates be dramatically small , and it do not have neither liquid crystal contamination nor dust mixing , and the display screen and its gap \*\*\*\* be enough , and it aim at offer a high-reliability liquid crystal display with the good and new orientation property of liquid crystal made without do breakage to the orientation film on an electrode substrate , and its manufacture approach .

[0015]

[Means for Solving the Problem] In order to solve the above-mentioned technical problem, as a result of this invention persons' repeating examination wholeheartedly, as shown in drawing 2 [ of the above (3) ] (a) - (d) A sealant 10 is arranged at least at one of the two of two electrode substrates 8 and 9 with the orientation film which counter. When carrying out initial-complement dropping of the liquid crystal 12 and sticking two electrode substrates 8 and 9 on the electrode substrate 8 in a vacuum The viscosity of 25 degrees C uses the acrylic photo-setting resin constituent of a radical polymerization mold, and/or an en / thiol system photo-setting resin constituent by 40 - 100 Pa's as a sealant 10. Light with a wavelength of 350nm - 780nm was irradiated; or the liquid crystal display which fills the above-mentioned technical problem by irradiating the ultraviolet radiation which carries out optical cutoff of the orientation film surface by mask material, and does not carry out a wavelength limit, hardening, and carrying out adhesion immobilization was obtained, and this invention was reached.

[0016] In order to raise the adhesive property between the electrode substrates 8 and 9 with the orientation film, it can attain by arranging an adhesion promoter to the above-mentioned constituent which is a sealant 10.

[0017] As the light source used by this invention, the mercury lamp which generates the light and ultraviolet radiation with a wavelength of 780nm or less so much, a xenon lamp, a metal halide lamp, etc. are useful. The beam of light generated from these light sources heats a liquid crystal display component beyond the need, or has a possibility of carrying out photodegradation of the liquid crystal.

[0018] In the case of the photo-curing of the above-mentioned constituent, it devises so that a beam of light may shine only upon a constituent. Generally irradiation time is 0.1 - 5 minutes. That is, if shorter than 0.1 minutes, a photoresist will become inadequate, an adhesive property is inferior, and if longer than 5 minutes, it will be unproductive and will become inconvenience.

[0019] Here, by short wave Nagamitsu 350nm or less, the orientation film receives [ the wavelength of the light from the above-mentioned light source ] breakage, and with long wavelength light 780nm or more, since a hardening reaction is slow and unproductive, the light whose wavelength is 350nm - 780nm is good.

[0020] As the exposure approach, the ultraviolet radiation which let the cut-off filter (thing for intercepting light with a wavelength of 350nm or less) pass is irradiated. In addition, when carrying out optical cutoff by mask material, such as a metal plate which painted the orientation film surface on an electrode substrate black, stiffening the above-mentioned constituent and carrying out adhesion immobilization of the two above-mentioned electrode substrates with the orientation film, it does not let a cut-off filter pass, but ultraviolet radiation can be used directly.

[0021] Moreover, a sealant is arranged to either [ at least ] two electrode substrates with the orientation film which counter, i.e., a thin film transistor, (TFT), a substrate with a light filter or a substrate with the transparency electric conduction film, after sprinkling a spacer to one of

electrode substrates and making it fix to them, initial complement dropping of the liquid crystal is carried out, two above-mentioned electrode substrates are stuck on the electrode substrate which has arranged the sealant in a vacuum, and a liquid crystal display can also be made.

[0022] Moreover, the viscosity of 25 degrees C used as a sealant by this invention adds adhesion promoters (silane system coupling agent etc.), a bulking agent, etc. to this for the object of property amelioration if needed on the basis of that from which the acrylic photo-setting resin constituent of a radical polymerization mold added the photosensitizer to acrylic (meta) resin by 40 - 100 Pa·s.

[0023] If a sealant will flow to a liquid crystal side, the target display screen will not be obtained, if the viscosity in 25 degrees C of the above-mentioned sealant is lower than 40 Pa·s, but the viscosity of 25 degrees C is higher than 100 Pa·s, since display unevenness occurs, the sealant of 40 - 100 Pa·s has the viscosity of 25 degrees C effective [ gap \*\*\*\* is inadequate, and ] (however, viscosity in 25 degrees C of liquid crystal 0.001 - 0.1 Pa·s).

[0024] (Meta) If acrylic resin is hardened at high speed by the radical polymerization including one or more acrylic (meta) radicals in 1 molecule, there is especially no definition.

[0025] However, in order to improve damp-proofing, an adhesive property, non-compatibility with liquid crystal, etc., the molecule frame of acrylic (meta) resin has polyester, a polyether, a hydrocarbon, good silicone, etc.

[0026] (Meta) As acrylic resin, there are di(meth)acrylate, such as what attached the acrylic (meta) radical to the both ends of a molecule frame, for example, an adipic acid and the polyester obtained from ethylene glycol, a polyethylene glycol, bisphenol A diglycidyl ether, Pori 1, two butadienes, and poly dimethylsiloxane, hexane JIORUJI (meta) acrylate, ethylene GURIKORUJI (meta) acrylate, butane JIORUJI (meta) acrylate, etc.

[0027] Moreover, the acrylic compound which contains one acrylic (meta) radical in 1 molecule (meta), for example, 2-ethylhexyl (meta) acrylate, 2-hydroxypropyl (meta) acrylate, lauryl (meta) acrylate, DESHIRU (meta) acrylate, benzyl (meta) acrylate, etc. may be used for the purpose of adjustment of a viscosity down and glass transition temperature. In addition, 2-hydroxyethyl (meta) acrylate may be used for the purpose of adhesive improvement.

[0028] Since the photosensitizer used by this invention is visible, if a photolysis or a hydrogen abstraction reaction is caused by the light of the wavelength of an ultraviolet region, it produces a radical and the radical polymerization by the acrylic (meta) radical is started, there will be especially no definition.

[0029] As a photosensitizer, it is acetophenones, such as benzoin ether [, such as benzoin iso-propyl ether, ], 2, and 2-diethoxy acetophenone, 1-hydroxy-cyclohexyl phenyl ketone, and 2-hydroxy-, for example. Anthraquinone, such as xanthones, such as benzophenones, such as 2-methyl-1-phenyl propane-1-ON, a benzoin, and p-methoxybenzophenone, and a thioxan ton, m-chloracetophenon, propiophenone, benzyl, and 2-methyl anthraquinone, benzyl dimethyl ketal, etc. are useful.

[0030] The amount of the photosensitizer used has desirable 0.01 - 5 weight section to the acrylic (meta) resin 100 weight section. When fewer than the 0.01 weight section, the photoresist of the above-mentioned acrylic resin constituent is inferior, and if [ than 5 weight sections ] more, an adhesive property will fall.

[0031] As an adhesion promoter, the adhesion property of the resin constituent concerning this invention is improved, and there is a graft copolymer with the rubber, such as other polychloroprenes, Pori 1, four butadienes, a styrene butadiene copolymer, an acrylonitrile styrene butadiene copolymer, and ethylene propylene system rubber, and the acrylic (meta) resin which are a silane system coupling agent, a titanium system coupling agent, etc. The amount of the adhesion promoter used has desirable 0.1 - 10 weight section to the acrylic (meta) resin 100 weight section. If fewer than the 0.1 weight section, an adhesion facilitatory effect will not fully show up. Moreover, if [ than 10 weight sections ] more, while the adhesion promoter of the surplus in the above-mentioned acrylic resin constituent will flow into a liquid crystal layer and having adverse effects, such as the stacking tendency of liquid crystal, glass transition temperature is reduced.

[0032] In order to improve the spreading nature of the resin constituent concerning this invention, to adjust the viscosity of a constituent, the coefficient of thermal expansion of a hardened material, etc. and to prevent the solubility to liquid crystal, a silica, an alumina, a calcium carbonate, etc. can be used for a bulking agent. The amount of the bulking agent used has the desirable 5 - 100 weight section to the acrylic (meta) resin 100 weight section within limits with which the viscosity in 25 degrees C of a sealant fills 40-100Pa and s. If [ than the 100 weight sections ] more [ effectiveness is inadequate if fewer than 5 weight sections, and ], the adhesive property of the above-mentioned

acrylic resin constituent will fall.

[0033] Moreover, the en / thiol system photo-setting resin constituent used by this invention add adhesion promoters (silane system coupling agent etc.), a bulking agent, etc. to this for the object of property amelioration if needed on the basis of what added the photosensitizer to a polyene compound and the Pori thiol compounds.

[0034] If both harden a polyene compound at high speed by the radical polymerization including two or more sulfhydryl groups (-SH) including two or more carbon-carbon partial saturation double bonds (C=C) in 1 molecule in 1 molecule also in the Pori thiol compounds, there is especially no definition in both compound. As a polyene compound, a divinylbenzene, divinyl toluene, a triaryl SHIANU rate, Triallyl isocyanurate, tetra-ant ROKISHI ethane, trimethylol propane diaryl ether, The trimethylol propane triaryl ether, pentaerythritol diaryl ether, The pentaerythritol triaryl ether, the pentaerythritol tetra-allyl compound ether, The ethylene GURIKORUJI (meta) allyl compound ether, the propylene GURIKORUJI (meta) allyl compound ether, The butylene GURIKORUJI (meta) allyl compound ether, the polyethylene GURIKORUJI (meta) allyl compound ether, The polypropylene GURIKORUJI (meta) allyl compound ether, the polybutylene GURIKORUJI (meta) allyl compound ether, The JI (meta) allyl compound ether of the glycol which is a block or random copolymer of ethyleneoxide and propylene oxide, The JI (meta) allyl compound ether of the glycol which is a block or random copolymer of ethyleneoxide and a tetrahydrofuran, Although the JI (meta) allyl compound ether of bisphenol A, the JI (meta) allyl compound ether of ethyleneoxide (Pori) denaturation bisphenol A, the JI (meta) allyl compound ether of propylene (Pori) oxide denaturation bisphenol A, etc. are raised It is not limited to this. Moreover, two or more sorts of such mixture may be used.

[0035] Although the Pori thiol compounds which the sulfhydryl group of the superfluous above-mentioned Pori thiol compounds and the epoxy group of the following poly epoxide compounds were made to react as Pori thiol compounds besides diethylene glycol JIMERU captan, TORIGU recall JIMERU captan, tetra-glycol JIMERU captan, thiodiglycol JIMERU captan, CHIOTORI glycol JIMERU captan, a thio tetra-GURIKORUJI mercaptan, etc., and were obtained are raised, it is not limited to these. Moreover, two or more sorts of such mixture may be used.

[0036] As an example of a poly epoxide compound, bisphenol A mold epoxide, Ethylene glycol diglycidyl ether, polyethylene glycol diglycidyl ether, Propylene glycol diglycidyl ether, polypropylene glycol diglycidyl ether, Neopentyl glycol diglycidyl ether, 1, 6-hexanediol diglycidyl ether, Glycerol diglycidyl ether, glycerol triglycidyl ether, Although trimethylol propane diglycidyl ether, trimethylolpropane triglycidyl ether, diglycerol polyglycidyl ether, bisphenol smooth S form epoxide, bisphenol female mold epoxide, hydrogenation bisphenol A mold epoxide, etc. are raised It is not limited to these. Moreover, two or more sorts of such mixture may be used.

[0037] the blending ratio of coal of the polyene compound and the Pori thiol compounds which are used for this invention constituent -- the mole ratio of the sulfhydryl group of the carbon-carbon partial saturation double bond of a polyene, and the poly thiol -- being decided -- the ratio -- 1:1.5 to 1.5:1 -- it is -- desirable -- 1:1.2 to 1.2:1 -- it is about 1:1 most preferably. When the above of the blending ratio of coal of a polyene compound and the Pori thiol compounds is out of range, there is a nasty smell in it after hardening, or the degree of hardness of a hardened material falls too much, and when remarkable, the problem of not hardening may arise. The photosensitizer used by this invention is used for the above-mentioned acrylic photo-setting resin constituent, and it is easy to be desirable [ the amount used / 0.01 - 5 weight section ] to a total of 100 weight sections of a polyene compound and the Pori thiol compounds. When fewer than the 0.01 weight section, the photoresist of the above-mentioned en / thiol system photo-setting resin constituent is inferior, and if [ than 5 weight sections ] more, an adhesive property will fall.

[0038] what is used for the above-mentioned acrylic photo-setting resin constituent as an adhesion promoter which improves the adhesion property of a resin constituent -- being the same -- a silane system coupling agent, a titanium system coupling agent, etc. -- others -- there is a graft copolymer with rubber, such as polychloroprene, Pori 1, four butadienes, a styrene butadiene copolymer, an acrylonitrile styrene butadiene copolymer, and ethylene propylene system rubber, and acrylic (meta) resin etc. The amount of the adhesion promoter used has desirable 0.1 - 10 weight section to a total of 100 weight sections of a polyene compound and the Pori thiol compounds. If fewer than the 0.1 weight section, an adhesion facilitatory effect will not fully show up. Moreover, if [ than 10 weight sections ] more, while the adhesion promoter of the surplus in the above-mentioned en / thiol system resin constituent will flow into a liquid crystal layer and having an adverse effect on the stacking tendency of liquid crystal etc., glass transition temperature is reduced.

[0039] The spreading nature of a resin constituent is improved, the viscosity of a constituent, the coefficient of thermal expansion of a hardened material, etc. are adjusted, and the bulking agent for preventing the solubility to liquid crystal is also the same as that of what is used for the above-mentioned acrylic photo-setting resin constituent, is good, and can use a silica, an alumina, a calcium carbonate, etc. The amount of the bulking agent used has the desirable 5 - 100 weight section to a total of 100 weight sections of a polyene compound and the Pori thiol compounds within limits with which the viscosity in 25 degrees C of a sealant fills 40-100Pa and s. If [ than the 100 weight sections ] more [ effectiveness is inadequate if fewer than 5 weight sections, and ], the adhesive property of the above-mentioned en / thiol system resin constituent will fall.

[0040] Furthermore, to the resin constituent of this invention, a defoaming agent, a leveling agent, polymerization inhibitor, etc. may be added if needed.

[0041] Hereafter, an example of the approach of making a liquid crystal display using the resin constituent of this invention is explained. Between two electrode substrates with the orientation film, as a sealant of the resin constituent of this invention, it applies on the field by the side of the orientation film of one of substrates so that it may become the pattern of the typeface of RO. The method of application may be applied using a dispenser, although screen printing is common.

[0042] The liquid crystal of a constant rate required for the typeface pattern center section of RO of a sealant spreading substrate is dropped.

[0043] Each orientation film surface is carried out inside for these two substrates, and the gap between substrates is adjusted to desired spacing, performing alignment through a spacer and returning to ordinary pressure in a vacuum.

[0044] Next, although it is the approach of this invention, after alignment and gap \*\*\*\* have finished, to the above-mentioned resin constituent, by irradiating the light of a predetermined wavelength field (350nm - 780nm), or carrying out optical cutoff only of the orientation film surface by mask material, and irradiating ultraviolet radiation, the above-mentioned resin constituent is stiffened, adhesion immobilization is carried out, two substrates are stuck, and a liquid crystal display is made.

[0045]

[Embodiment of the Invention] Hereafter, although this invention is explained to a detail based on an example, this invention is not limited to this.

[0046] The presentation of the photo-setting resin constituent of a sealant used for adhesion immobilization of two electrode substrates with the orientation film and presentation No. were shown in a table 2.

[0047]

[A table 2]

組成No.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	
成分、粘度																
(メタクリル系樹脂)	ボリ1、2-ブタジエンジメタクリレート(分子量2000)	59	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	59	-	
	ビスフェノールAジグリジルエーテルのジアクリレート	-	19	10	10	15	40	-	-	-	-	-	-	10	-	10
アクリル系樹脂	エチレンジコールジメタクリレート	41	81	-	-	60	40	-	-	-	-	-	-	41	-	
	ブタジンオールジアクリレート	-	-	80	76	-	-	-	-	-	-	-	-	90	-	90
	ラワリルメタアクリレート	-	-	-	14	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	ベンジルメタアクリレート	-	-	-	-	25	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	2-ビドロキシエチルメタアクリレート	-	-	-	-	-	20	-	-	-	-	-	-	-	-	-
ポリエチレン	ビスフェノールAのジアリルエーテル	-	-	-	-	-	-	24	-	-	57	-	-	-	-	-
	エチレンオキサイドとテトラヒドロフランのランダムコポリマーのグリコールのジアリルエーテル(分子量1000)	-	-	-	-	-	-	-	50	-	-	81	-	-	-	-
	トリアリルイソシアヌレート	-	-	-	-	-	-	-	-	25	-	-	51	-	-	-
ポリチオール	ビスフェノールA型エポキシドと過剰トリグリコールジメルカブタンビの反応生成物であるポリチオール(分子量1000)	-	-	-	-	-	-	78	50	75	-	-	-	-	-	-
	テトラグリコールジメルカブタン	-	-	-	-	-	-	-	-	-	43	19	49	-	-	-
その他	ベンジンイソプロピルエーテル(光油溶剤)	3	2	1	1	1	2	1	1	1	1	1	1	3	1	1
	マタクリロキシプロピルトリメトキシシラン(接着促進剤)	1	1	-	-	-	-	1	-	-	1	-	-	1	-	-
	シリカ(充填剤)の有無	有り	有り	無し	有り	有り										
25でにおける上記組成物の粘度(Pa·s)								40	≤	粘度	≤	100		より小	100	より大
														より少	40	より少

\*) 組成は重量比を示す。

[0048] Here, as for an acrylic radical polymerization mold photo-setting resin constituent and presentation No.7-No.12, presentation No.1-No.6 show the constituent with which the viscosity which is 25 degrees C although it is an acrylic radical polymerization mold photo-setting resin constituent separates from the invention range, respectively, as for an en / thiol system radical polymerization mold photo-setting resin constituent, and presentation No.13-No.15. However, viscosity was measured with the rotational viscometer.

[0049] The above-mentioned resin constituent (sealant) is applied so that it may become the typeface pattern 10 of RO on one electrode substrate 8 with the orientation film using a dispenser, as shown in drawing 2, and the liquid crystal 12 of an initial complement is dropped at a pattern center section. The bead-like spacer 11 of the diameter of 6.5 micrometer is sprinkled to the screen area on the electrode substrate 9 with the orientation film of another side.

[0050] Each orientation film surface is carried out inside for these two electrode substrates, alignment is performed through a spacer in a vacuum, and the gap between substrates is adjusted to desired spacing, returning to ordinary pressure.

[0051] Next, although it is the approach of this invention, after alignment and gap \*\*\*\* have finished, as shown in drawing 4 and drawing 5, light was irradiated on condition that predetermined and sealants 22 and 29 were stiffened.

[0052] That is, drawing 4 carries out a wavelength limit, and irradiates the light from the light source 26 of a high-pressure mercury-vapor lamp, using colored-glass-filter UV-35 (Toshiba glass company make) as a cut-off filter 25 for intercepting light with a wavelength [ of this invention ] of 350nm or less, and how to carry out photo-curing of the above-mentioned resin constituent is shown. Moreover, drawing 5 is all irradiated without thickness's carrying out optical cutoff of the orientation film surface and carrying out the wavelength limit of the light from the light source 33 of a high-pressure mercury-vapor lamp as mask material 32 of this invention using the metal aluminum plate which is about 2mm and which was painted black, and how to carry out photo-curing of the above-mentioned resin constituent is shown.

[0053] About the liquid crystal display 35 which was stiffened as mentioned above and obtained, it observes visually whether the display screen is good as a property.

[0054] Next, the appraisal method of the orientation property by the polyimide system orientation film 34 of the liquid crystal display 35 obtained above was shown in drawing 6.

[0055] That is, the polarization direction of two polarizing plates 39 is made to intersect perpendicularly mutually, a liquid crystal display 35 is inserted among them, one side is turned in

the direction of light 40, and it views by the eye 41 from another side.

[0056] When there is no orientation turbulence and light is visible to homogeneity, there is no breakage in the orientation film 34 of a liquid crystal display 35, and it is shown that an orientation property is good.

[0057] On the other hand, when light is visible to an ununiformity, the orientation film 34 receives breakage and it is shown that an orientation property is poor. The adhesive property was searched for as other properties. The existence of exfoliation of a sealant is observed visually and it is shown that the liquid crystal display with which exfoliation is not seen has [ fitness and exfoliation ] an adhesive property visible to has a poor adhesive property.

[0058] In addition, both the orientation property of a liquid crystal display and the adhesive property performed not only the first stage but the reliability trial of an elevated-temperature shelf test (60 degrees C, 1000 hours) and a high-humidity/temperature trial (70 degrees C, 95%RH, 500 hours).

[0059] Using the photo-setting resin constituent (sealant) of a presentation of a table 2, hardening conditions were changed and the above-mentioned property of a liquid crystal display was examined. The result was shown in a table 3.

[0060]

[A table 3]

\*) 光照射条件は波長365 nm基準の値, sは秒を表す。

矢印記号→は左記の光照射条件を利用することを示す。

\*\*) RHは相対湿度, hは時間を示す。

記号○は良好、×は不良を示す。

[0061] Here, that example No.1 shows six kinds of all liquid crystal displays that made independently six kinds of resin constituents to No.1-No.6 of a table 2 in those with cut-off filter and optical exposure condition 100 mW/cm<sup>2</sup>(wavelength of 365nm) x 90 seconds, and the property of example No.1 has become O with a table 3 shows that the properties of the six above-mentioned kinds of all liquid crystal displays are good.

[0062] From a table 3, example No.1-No.6 have the good display screen of a liquid crystal display, in order that the viscosity in 25 degrees C of the resin constituent in front of photo-curing may fill the invention range, and since there is the cut-off filter or mask material of this invention at the time of photo-curing, are not based on optical exposure conditions, but are understood that the orientation property of a liquid crystal display and an adhesive property are [ the first stage and reliability-trial back ] good.

[0063] On the other hand, although the display screen of a liquid crystal display is good in order that viscosity [ in / in example No. of comparison 7-No. 12 / 25 degrees C of the resin constituent in front of photo-curing ] may fill the invention range, and the adhesive property of a liquid crystal display is good in order for there to be both a cut-off filter of this invention and mask material at the time of photo-curing, it turns out that an orientation property is poor from the first stage.

[0064] Moreover, since there is a cut-off filter of this invention at the time of photo-curing, the first

stage and reliability-trial back has the orientation property of a liquid crystal display, and a good adhesive property, but since the viscosity in 25 degrees C of the resin constituent in front of photo-curing separates from the invention range, example No.of comparison13-No.15 are understood that the display screen of a liquid crystal display is faulty.

[0065] Furthermore, examination was advanced and it became clear that the first stage and reliability-trial back of all also of need properties, such as electrical properties other than the above, is [ the liquid crystal display of example No.1-No.6 of a table 3 ] good.

[0066] Moreover, although the gap precision and location precision of a liquid crystal display are  $\mu(6.5**0.5)$  m and 6.0 micrometers, respectively by the approach (conventional method) of drawing 1 which used the heat-curing mold epoxy system sealant, by the approach (example No.1-No.6 of a table 3) of this invention, it is  $\mu(6.5**0.2)$  m and 2.0 micrometers, and it turns out that precision is improving, respectively.

[0067] Moreover, the liquid crystal display with which the electrode substrate with the orientation film with which the thin film transistor (TFT) and the light filter stick to one side, and the electrode substrate with the orientation film with which another side has the transparency electric conduction film counter an orientation film surface inside is the approach (example No.1-No.6 of a table 3) of this invention, and it became clear that light is irradiated and it can make from a transparency electric conduction film side.

[0068]

[Effect of the Invention] As explained above, the liquid crystal display of this invention did not require time amount for impregnation of liquid crystal, but a location gap and gap variation of two substrates were dramatically small, and there was neither liquid crystal contamination nor dust mixing, it was made [ this invention solved the fault of the conventional technique, and ], without doing breakage to the orientation film on an electrode substrate, and the orientation property of liquid crystal was also good. By applying this invention, it was cheap and manufacture of a highly reliable liquid crystal display was attained.

## DESCRIPTION OF DRAWINGS

### [Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] It is the schematic diagram of the liquid crystal display about invention conventionally.

[Drawing 2] It is the schematic diagram of the liquid crystal display concerning this invention.

[Drawing 3] It is the schematic diagram of the liquid crystal display about invention conventionally.

[Drawing 4] It is drawing showing the resin constituent hardening approach concerning this invention.

[Drawing 5] It is drawing showing the resin constituent hardening approach concerning this invention.

[Drawing 6] It is drawing showing the appraisal method of the orientation property of the liquid crystal display concerning this invention.

### [Description of Notations]

1, 20, 27, 34 -- The orientation film, 2, 8, 9, 13, 14 -- An electrode substrate with the orientation film, 3, 11, 17, 23, 30, 37 -- A spacer, 4 -- Heat-curing mold epoxy system sealant, 5, 12, 18, 24, 31, 38 -- Liquid crystal, 6 -- 7 A liquid crystal inlet, 19 -- Sealing agent, 10, 16, 22, 29, 36 [ -- 26 A cut-off filter 33 / -- The light source, 32 / -- Mask material, 39 / -- A polarizing plate (two sheets), 40 / -- Light (light etc.) 41 / -- Eye. ] -- A sealant, 15 -- A liquid crystal exhaust port, 21, 28, 35 -- A liquid crystal display, 25

Reference 2

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-122872

(P2002-122872A)

(43) 公開日 平成14年4月26日 (2002.4.26)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>  
 G 0 2 F 1/1339 5 0 5  
 C 0 8 F 2/48  
 G 0 2 F 1/1341  
 G 0 9 F 9/00 3 4 2

F I  
 G 0 2 F 1/1339 5 0 5 2 H 0 8 9  
 C 0 8 F 2/48 4 J 0 1 1  
 G 0 2 F 1/1341 5 G 4 3 5  
 G 0 9 F 9/00 3 4 2 Z

テーマコト<sup>8</sup>(参考)

審査請求 未請求 請求項の数18 O L (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願2000-316851(P2000-316851)

(71) 出願人 000005108

株式会社日立製作所

東京都千代田区神田駿河台四丁目6番地

(22) 出願日 平成12年10月12日 (2000.10.12)

(72) 発明者 田嶋 哲夫

神奈川県横浜市戸塚区吉田町292番地 株

式会社日立製作所生産技術研究所内

(72) 発明者 三輪 広明

神奈川県横浜市戸塚区吉田町292番地 株

式会社日立製作所生産技術研究所内

(74) 代理人 100075096

弁理士 作田 康夫

最終頁に続く

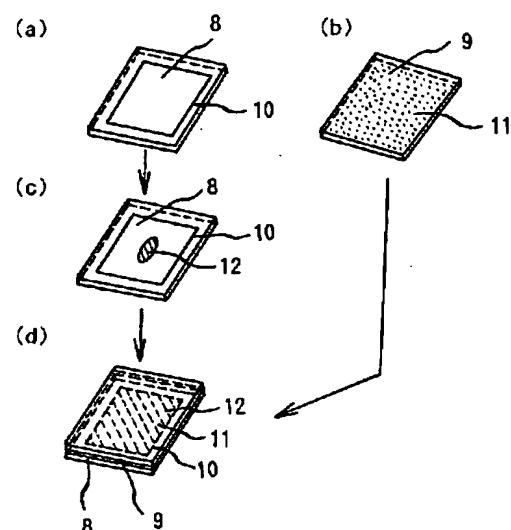
(54) 【発明の名称】 液晶表示装置およびその製造方法

(57) 【要約】

【課題】シール材として光硬化性樹脂組成物を用い、液晶の注入に時間がかかる、2枚の基板の位置ずれおよびギャップバラツキが非常に小さく、また液晶汚染やゴミ混入が無く、電極基板上の配向膜に損傷を与えずに作られた、液晶の配向特性が良好な新規な高信頼性液晶表示装置およびその製造方法の提供。

【解決手段】対向する2枚の配向膜付き電極基板の少なくとも一方に光硬化性シール材を配置し、いずれかの電極基板にスペーサを散布し固定させた後、シール材を配置した電極基板に液晶を必要量滴下し、真空中で上記2枚の電極基板を重ね合わせた後に、常圧でシール材に波長350nm以上の光を照射して貼り合わせる。

図 2



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 対向する2枚の配向膜付き電極基板の少なくとも一方に光硬化性シール材を配置し、いずれかの電極基板にスペーサを散布し固定させた後、シール材を配置した電極基板に液晶を必要量滴下し、真空中で上記2枚の電極基板を重ね合わせた後に、常圧でシール材に波長350nm以上の光を照射して貼り合わせることを特徴とする液晶表示装置。

【請求項2】 シール材として、25°Cの粘度が40～100Pa·sのラジカル重合型光硬化性樹脂組成物を塗布し、光源として波長350nm～780nmの光を照射してシール材を硬化させることを特徴とする請求項1記載の液晶表示装置の製造方法。

【請求項3】 シール材であるラジカル重合型光硬化性樹脂組成物として、アクリル系光硬化性樹脂組成物を塗布し、配向膜面をマスク材で光遮断し、紫外光を照射して、シール材を光硬化させることを特徴とする請求項2記載の液晶表示装置の製造方法。

【請求項4】 シール材であるラジカル重合型光硬化性樹脂組成物として、アクリル系光硬化性樹脂組成物を塗布し、カットフィルター（波長350nm以下の光を遮断するためのもの）を通した紫外光を照射して、シール材を光硬化させることを特徴とする請求項2記載の液晶表示装置の製造方法。

【請求項5】 シール材であるラジカル重合型光硬化性樹脂組成物として、エン／チオール系光硬化性樹脂組成物を塗布し、配向膜面をマスク材で光遮断し、紫外光を照射して、シール材を光硬化させることを特徴とする請求項2記載の液晶表示装置の製造方法。

【請求項6】 シール材であるラジカル重合型光硬化性樹脂組成物として、エン／チオール系光硬化性樹脂組成物を塗布し、カットフィルター（波長350nm以下の光を遮断するためのもの）を通した紫外光を照射して、シール材を光硬化させることを特徴とする請求項2記載の液晶表示装置の製造方法。

【請求項7】 シール材であるラジカル重合型光硬化性樹脂組成物として、アクリル系およびエン／チオール系混合光硬化性樹脂組成物を塗布し、配向膜面をマスク材で光遮断し、紫外光を照射して、シール材を光硬化させることを特徴とする請求項2記載の液晶表示装置の製造方法。

【請求項8】 シール材であるラジカル重合型光硬化性樹脂組成物として、アクリル系およびエン／チオール系混合光硬化性樹脂組成物を塗布し、カットフィルター（波長350nm以下の光を遮断するためのもの）を通した紫外光を照射して、シール材を光硬化させることを特徴とする請求項2記載の液晶表示装置の製造方法。

【請求項9】 シール材であるラジカル重合型光硬化性樹脂組成物として、接着促進剤を配合したアクリル系光硬化性樹脂組成物を塗布し、配向膜面をマスク材で光遮

断し、紫外光を照射して、シール材を光硬化させることを特徴とする請求項2記載の液晶表示装置の製造方法。

【請求項10】 シール材であるラジカル重合型光硬化性樹脂組成物として、接着促進剤を配合したアクリル系光硬化性樹脂組成物を塗布し、カットフィルター（波長350nm以下の光を遮断するためのもの）を通した紫外光を照射して、シール材を光硬化させることを特徴とする請求項2記載の液晶表示装置の製造方法。

【請求項11】 シール材であるラジカル重合型光硬化性樹脂組成物として、接着促進剤を配合したエン／チオール系光硬化性樹脂組成物を塗布し、配向膜面をマスク材で光遮断し、紫外光を照射して、シール材を光硬化させることを特徴とする請求項2記載の液晶表示装置の製造方法。

【請求項12】 シール材であるラジカル重合型光硬化性樹脂組成物として、接着促進剤を配合したエン／チオール系光硬化性樹脂組成物を塗布し、カットフィルター（波長350nm以下の光を遮断するためのもの）を通した紫外光を照射して、シール材を光硬化させることを特徴とする請求項2記載の液晶表示装置の製造方法。

【請求項13】 シール材であるラジカル重合型光硬化性樹脂組成物として、接着促進剤を配合したアクリル系およびエン／チオール系混合光硬化性樹脂組成物を塗布し、配向膜面をマスク材で光遮断し、紫外光を照射して、シール材を光硬化させることを特徴とする請求項2記載の液晶表示装置の製造方法。

【請求項14】 シール材であるラジカル重合型光硬化性樹脂組成物として、接着促進剤を配合したアクリル系およびエン／チオール系混合光硬化性樹脂組成物を塗布し、カットフィルター（波長350nm以下の光を遮断するためのもの）を通した紫外光を照射して、シール材を光硬化させることを特徴とする請求項2記載の液晶表示装置の製造方法。

【請求項15】 対向する2枚の配向膜付き電極基板において、一方に薄膜トランジスター（TFT）およびカラーフィルターが付いていて、他方に透明導電膜が付いていることを特徴とする請求項1記載の液晶表示装置。

【請求項16】 シール材として、25°Cの粘度が40～100Pa·sのラジカル重合型光硬化性樹脂組成物を塗布し、光源として波長350nm～780nmの光を照射してシール材を硬化させることを特徴とする請求項1記載の液晶表示装置の製造方法。

【請求項17】 シール材であるラジカル重合型光硬化性樹脂組成物として、アクリル系光硬化性樹脂組成物を塗布し、配向膜面をマスク材で光遮断し、紫外光を照射して、シール材を光硬化させることを特徴とする請求項1記載の液晶表示装置の製造方法。

【請求項18】 シール材であるラジカル重合型光硬化性樹脂組成物として、アクリル系光硬化性樹脂組成物を塗布し、カットフィルター（波長350nm以下の光を

遮断するためのもの)を通した紫外光を照射して、シール材を光硬化させることを特徴とする請求項15記載の液晶表示装置の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、薄型、軽量、低消費電力ディスプレイとして用いられている液晶表示装置およびその製造方法に関するものである。

【0002】

\*  
表 1

工程		熱硬化型	光硬化型
スペーサ 散布 シール材 塗布	スペーサ シール材 TFT基板 カラーフィルタ基板	—	—
溶媒乾燥		10分 (120°C)	—
アライ メント	約20μm	2分 (80°C)	5分 (RT・光 照射)
ギャップ 出し	約7μm	1.0h 90~100°C	5分 RT・光 照射 液晶共存
シール材 加熱硬化		10h (90~190°C)	—
液晶注入	液晶	4h (RT)	—
封入口 封止		4h (RT)	—

RT : 25°C

【0005】現在、表1の光硬化型シール材を用いた短時間工程に改良しようとする試みがなされているところである。特に、表1の右に示すように、光硬化型シール材を用いて液晶共存下で封止する短時間工程が期待されている。

【0006】液晶表示装置を製造する方法としては、従来から、次のような方法が提案されている。

【0007】(1) 図1(a), (b)に示すように、最内側に配向膜1(材質はポリイミドが主流)が付いた対向する2枚の配向膜付き電極基板2を加圧した状態で、スペーサー3により一定の間隔を保ちながら、熱硬化型エポキシ系シール材4を硬化し接着固定し作られた容器に、液晶5をシール部にあらかじめ設けられた液晶注入口6を通して真空あるいは加圧により注入し、液晶5が漏れ出ないように液晶注入口6を熱硬化型エポキシ樹脂あるいは紫外線硬化型アクリル樹脂からなる封止材7を用いて封止する方法。

【0008】(2) 上記(1)において、シール材4として紫外線硬化型エポキシ樹脂あるいは紫外線硬化型ア

\*【従来の技術】近年、液晶表示装置は、薄型、軽量、低消費電力ディスプレイとして、各方面で使われており、今後一層利用度が増す状況にある。

【0003】液晶表示装置の製造は、従来から、表1の熱硬化型シール材を用いた工程で、長時間を要するものである。

【0004】

【表1】

クリル樹脂、封止材7として紫外線硬化型アクリル樹脂を用いる方法。

【0009】(3) 図2(a)~(d)に示すように対向する2枚の配向膜付き電極基板8, 9の少なくとも片方にシール材10を配置し、電極基板8に液晶12を一定量滴下し、2枚の電極基板8, 9を真空中で貼り合わせる方法。

【0010】(4) 図3(a)~(e)に示すように対向する2枚の配向膜付き電極基板13, 14の少なくとも片方にあらかじめ液晶排出口15を設けたシール材16を配置し、電極基板13上に液晶18を必要量以上滴下し、上記2枚の電極基板を真空中で貼り合わせ、余分の液晶を排出し、液晶排出口15を封止材19を用いて封止する方法。

【0011】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上記(1)および(2)の方法では、注入口が液晶と接触するため、液晶汚染やゴミ混入により、表示パネルにトラブルが発生しやすい。また、液晶注入に長時間を要する

欠点がある。

【0012】また、上記(3)および(4)の方法では、特開昭62-89025号公報および特開平6-235925号公報に示されているように、上記(1)および(2)の方法の課題の対策は十分されているが、シール材については、殆ど言及していない。シール材としては、液晶表示装置の生産性、2枚の基板の位置ずれおよびギャップバラツキを良くする点から、熱硬化型樹脂に比べ紫外線硬化型樹脂が有効である。

【0013】しかし、いずれのシール材を用いても、シール材の25°Cの粘度が低すぎてシール材が液晶側に流れ目標とする表示画面が得られなかったり、25°Cの粘度が高すぎてギャップ出しが不十分になるという大きな課題が有り、さらに、シール材として紫外線硬化型樹脂を用いると、硬化の時に紫外光の照射を受けた液晶表示装置の電極基板上の配向膜が損傷を受け、液晶の配向特性が損なわれるという大きな課題があった。

【0014】本発明は、上述したような課題を解決すべくなされたものであり、液晶の注入に時間がかかりず、2枚の基板の位置ずれおよびギャップバラツキが非常に小さく、また液晶汚染やゴミ混入が無く、表示画面やギャップ出しが充分で、電極基板上の配向膜に損傷を与えて作られた、液晶の配向特性が良好で新規な高信頼性液晶表示装置およびその製造方法を提供することを目的とするものである。

【0015】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決するため、本発明者らが鋭意検討を重ねた結果、上記(3)の図2(a)～(d)に示すように、対向する2枚の配向膜付き電極基板8、9の少なくとも片方にシール材10を配置し、電極基板8に液晶12を必要量滴下し、2枚の電極基板8、9を真空中で貼り合わせる時に、シール材10として25°Cの粘度が40～100Pa・sでラジカル重合型のアクリル系光硬化性樹脂組成物および/またはエン/チオール系光硬化性樹脂組成物を用い、波長350nm～780nmの光を照射するか、または配向膜面をマスク材で光遮断し波長制限しない紫外光を照射して硬化して接着固定することによって、上記課題を満たす液晶表示装置が得られ、本発明に到達した。

【0016】配向膜付き電極基板8、9の間の接着性を上げるためにシール材10である上記組成物に接着促進剤を配置することで達成できる。

【0017】本発明で用いる光源としては、波長780nm以下の可視光および紫外光を多量に発生する水銀ランプ、キセノンランプ、メタルハライドランプ等が有用である。これらの光源から発生する光線は、液晶表示素子を必要以上に加熱したり、液晶を光劣化させる恐れがある。

【0018】上記組成物の光硬化の際、光線が組成物のみに当たるように工夫する。照射時間は一般に0.1～

5分である。すなわち、0.1分より短いと光硬化性が不十分となり、接着性が劣り、5分より長いと非生産的で不都合となる。

【0019】ここで、上記光源からの光の波長が350nm以下の短波長光では配向膜が損傷を受け、780nm以上の長波長光では硬化反応が遅くて非生産的であるために、波長が350nm～780nmの光が良い。

【0020】照射方法としては、カットフィルター(波長350nm以下の光を遮断するためのもの)を通して紫外光を照射する。なお、電極基板上の配向膜面を黒く塗装した金属板等のマスク材で光遮断して上記組成物を硬化させ、上記2枚の配向膜付き電極基板を接着固定する場合は、カットフィルターを通して直接に紫外光を利用できる。

【0021】また、対向する2枚の配向膜付き電極基板、すなわち、薄膜トランジスター(TFT)およびカラーフィルター付き基板および透明導電膜付き基板の少なくとも一方にシール材を配置し、いずれかの電極基板にスペーサを散布し固定させた後、シール材を配置した電極基板に液晶を必要量滴下し、真空中で上記2枚の電極基板を貼り合わせて液晶表示装置を作ることもできる。

【0022】また、本発明でシール材として用いる、25°Cの粘度が40～100Pa・sでラジカル重合型のアクリル系光硬化性樹脂組成物は、(メタ)アクリル系樹脂に光増感剤を加えたものを基本とし、これに必要に応じて特性改良の目的で接着促進剤(シラン系カップリング剤など)、充填剤などを加えたものである。

【0023】上記シール材の25°Cにおける粘度が40Pa・sより低いとシール材が液晶側に流れ目標とする表示画面が得られず、25°Cの粘度が100Pa・sより高いとギャップ出しが不十分で表示むらが発生するので、25°Cの粘度が40～100Pa・sのシール材が有効である(ただし、液晶の25°Cにおける粘度は0.001～0.1Pa・s)。

【0024】(メタ)アクリル系樹脂は1分子中に(メタ)アクリル基を1個以上含み、ラジカル重合によって高速度で硬化するものなら特に限定は無い。

【0025】ただし、防湿性、接着性、液晶との不相溶性などを良くするために、(メタ)アクリル系樹脂の分子骨格はポリエステル、ポリエーテル、炭化水素、シリコーンなどが良い。

【0026】(メタ)アクリル系樹脂としては、分子骨格の両末端に(メタ)アクリル基を付けたもの、例えば、アジピン酸とエチレングリコールから得られるポリエステル、ポリエチレングリコール、ビスフェノールAジグリシジルエーテル、ポリ1、2ブタジエン、ポリジメチルシロキサンなどのジ(メタ)アクリレート、ヘキサンジオールジ(メタ)アクリレート、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ブタンジオールジ(メ

タ) アクリレートなどがある。

【0027】また、粘度低下、ガラス転移温度の調整を目的に、1分子中に(メタ)アクリル基を1個含む(メタ)アクリル化合物、例えば、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、ラウリル(メタ)アクリレート、デシル(メタ)アクリレート、ベンジル(メタ)アクリレートなどを用いても良い。その他に、接着性向上を目的に2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレートを用いても良い。

【0028】本発明で用いる光増感剤は、可視から紫外域の波長の光によって光分解または水素引き抜き反応を起こしてラジカルを生じ、(メタ)アクリル基によるラジカル重合を開始するなら特に限定は無い。

【0029】光増感剤としては、例えば、ベンゾインイソプロピルエーテル等のベンゾインエーテル類、2、2-ジエトキシアセトフェノンなどのアセトフェノン類、1-ハイドロオキシシクロヘキシルフェニルケトン、2-ハイドロオキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン、ベンゾイン、p-メトキシベンゾフェノンなどのベンゾフェノン類、チオキサントンなどのキサントン類、m-クロルアセトフェノン、プロピオフェノン、ベンジル、2-メチルアントラキノンなどのアントラキノン類、ベンジルジメチルケタールなどがある。

【0030】光増感剤の使用量は、(メタ)アクリル系樹脂100重量部に対し、0.01~5重量部が好ましい。0.01重量部より少ないと上記のアクリル系樹脂組成物の光硬化性が劣り、5重量部より多いと接着性が低下する。

【0031】接着促進剤としては、本発明に係る樹脂組成物の接着特性を向上するもので、シラン系カップリング剤、チタン系カップリング剤などのほかポリクロロブレン、ポリ1、4ブタジエン、スチレン・ブタジエン共重合体、アクリロニトリル・スチレン・ブタジエン共重合体、エチレン・プロピレン系ゴムなどのゴム類と(メタ)アクリル系樹脂とのグラフト共重合体などがある。接着促進剤の使用量は、(メタ)アクリル系樹脂100重量部に対し、0.1~10重量部が好ましい。0.1重量部より少ないと接着促進効果が充分に現れない。また、10重量部より多いと上記アクリル系樹脂組成物中の余剰の接着促進剤が液晶層へ流出し液晶の配向性などの悪影響を与えるとともに、ガラス転移温度を低下させる。

【0032】充填剤は、本発明に係る樹脂組成物の塗布性を改良し、組成物の粘度や硬化物の熱膨張係数などを調節し、液晶への溶解性を防ぐために、シリカ、アルミナ、炭酸カルシウムなどが使用できる。充填剤の使用量は、シール材の25°Cにおける粘度が40~100Pa·sを満たす範囲内で、(メタ)アクリル系樹脂100

重量部に対し、5~100重量部が好ましい。5重量部より少ないと効果が不充分であり、100重量部より多いと、上記アクリル系樹脂組成物の接着性が低下する。

【0033】また、本発明で用いるエン/チオール系光硬化性樹脂組成物は、ポリエン化合物およびポリチオール化合物に光増感剤を加えたものを基本とし、これに必要に応じて特性改良の目的で接着促進剤(シラン系カップリング剤など)、充填剤などを加えたものである。

【0034】ポリエン化合物は、1分子中に炭素-炭素

10 不飽和二重結合(C=C)を2個以上含み、ポリチオール化合物も1分子中にメルカブト基(-SH)を2個以上含むもので、両者がラジカル重合によって高速度で硬化するものなら、両者の化合物に特に限定は無い。ポリエン化合物としては、ジビニルベンゼン、ジビニルトルエン、トリアリルシアヌレート、トリアリルイソシアヌレート、テトラアリロキシエタン、トリメチロールプロパンジアリルエーテル、トリメチロールプロパントリアリルエーテル、ベンタエリスリトールジアリルエーテル、ベンタエリスリトールトリアリルエーテル、ベンタエリスリトールテトラアリルエーテル、エチレングリコールジ(メタ)アリルエーテル、プロピレングリコールジ(メタ)アリルエーテル、ブチレングリコールジ(メタ)アリルエーテル、ポリエチレングリコールジ(メタ)アリルエーテル、ポリプロピレングリコールジ(メタ)アリルエーテル、ポリブチレングリコールジ(メタ)アリルエーテル、エチレンオキサイドとプロピレンオキサイドのブロック又はランダムコポリマーであるグリコールジ(メタ)アリルエーテル、エチレンオキサイドとテトラヒドロフランのブロック又はランダムコポリマーであるグリコールジ(メタ)アリルエーテル、ビスフェノールAのジ(メタ)アリルエーテル、(ポリ)エチレンオキサイド変性ビスフェノールAのジ(メタ)アリルエーテル、(ポリ)プロピレンオキサイド変性ビスフェノールAのジ(メタ)アリルエーテルなどが上げられるが、これに限定されるものではない。また、これらの2種以上の混合物を使用しても良い。

【0035】ポリチオール化合物としては、ジグリコールジメルカブタン、トリグリコールジメルカブタン、テトラグリコールジメルカブタン、チオジグリコールジメルカブタン、チオトリグリコールジメルカブタン、チオテトラグリコールジメルカブタンなどの他に、過剰の上記ポリチオール化合物のメルカブト基と次のようなポリエポキシド化合物のエポキシ基を反応させて得たポリチオール化合物などが上げられるが、これらに限定されるものではない。また、これらの2種以上の混合物を使用しても良い。

【0036】ポリエポキシド化合物の例としては、ビスフェノールA型エポキシド、エチレングリコールジグリシルエーテル、ポリエチレングリコールジグリシルエーテル、プロピレングリコールジグリシルエーテ

ル、ポリプロビレングリコールジグリシジルエーテル、ネオベンチルグリコールジグリシジルエーテル、1、6-ヘキサンジオールジグリシジルエーテル、グリセロールジグリシジルエーテル、グリセロールトリグリシジルエーテル、トリメチロールプロパンジグリシジルエーテル、トリメチロールプロバントリグリシジルエーテル、ジグリセロールポリグリシジルエーテル、ビスフェノールS型エポキシド、ビスフェノールF型エポキシド、水添ビスフェノールA型エポキシドなどが上げられるが、これらに限定されるものではない。また、これらの2種以上の混合物を使用しても良い。

【0037】本発明組成物に用いられるポリエン化合物とポリチオール化合物との配合割合は、ポリエンの炭素-炭素不飽和二重結合とポリチオールのメルカプト基のモル比で決まり、その比は1:1、5~1.5:1であり、好ましくは1:1.2~1.2:1、最も好ましくはほぼ1:1である。ポリエン化合物とポリチオール化合物との配合割合が、上記の範囲外の場合は、硬化後に異臭がしたり、硬化物の硬度が下がり過ぎ、着しい時には硬化しないなどの問題が生じことがある。本発明で用いる光増感剤は、上記アクリル系光硬化性樹脂組成物に用いられるもので良く、その使用量は、ポリエン化合物およびポリチオール化合物の合計100重量部に対し、0.01~5重量部が好ましい。0.01重量部より少ないと上記のエン/チオール系光硬化性樹脂組成物の光硬化性が劣り、5重量部より多いと接着性が低下する。

【0038】樹脂組成物の接着特性を向上する接着促進剤としては、上記アクリル系光硬化性樹脂組成物に用いられるものと同一で良く、シラン系カップリング剤、チタン系カップリング剤などのほか、ポリクロロブレン、ポリ1、4ブタジエン、スチレン・ブタジエン共重合体、アクリロニトリル・スチレン・ブタジエン共重合体、エチレン・プロピレン系ゴムなどのゴム類と(メタ)アクリル系樹脂とのグラフト共重合体などがある。接着促進剤の使用量は、ポリエン化合物およびポリチオール化合物の合計100重量部に対し、0.1~10重量部が好ましい。0.1重量部より少ないと接着促進効果が充分に現れない。また、10重量部より多いと上記エン/チオール系樹脂組成物中の余剰の接着促進剤が液晶層へ流出し液晶の配向性などに悪影響を与えるとともに、ガラス転移温度を低下させる。

【0039】樹脂組成物の塗布性を改良し、組成物の粘

度や硬化物の熱膨張係数などを調節し、液晶への溶解性を防ぐための充填剤も、上記アクリル系光硬化性樹脂組成物に用いられるものと同一で良く、シリカ、アルミナ、炭酸カルシウムなどが使用できる。充填剤の使用量は、シール材の25°Cにおける粘度が40~100Pa·sを満たす範囲内で、ポリエン化合物およびポリチオール化合物の合計100重量部に対し、5~100重量部が好ましい。5重量部より少ないと効果が不充分であり、100重量部より多いと、上記エン/チオール系樹脂組成物の接着性が低下する。

【0040】さらに、本発明の樹脂組成物には、必要に応じて、消泡剤、レベリング剤、重合禁止剤などを添加しても良い。

【0041】以下、本発明の樹脂組成物を用いて液晶表示装置を作る方法の一例を説明する。2枚の配向膜付き電極基板のうちいずれか一方の基板の配向膜側の面上に、本発明の樹脂組成物のシール材として、ロの字形のパターンとなるように塗布する。塗布方法は、スクリーン印刷法が一般的であるが、ディスペンサーを用いて塗布しても良い。

【0042】シール材塗布基板のロの字形パターン中央部に、必要な一定量の液晶を滴下する。

【0043】これら2枚の基板を、それぞれの配向膜面を内側にして、真空中で、スペーサを介して位置合わせを行ない、常圧にもどしつつ基板間のギャップを所望の間隔に調整する。

【0044】次に、本発明の方法であるが、位置合わせおよびギャップ出しが終った状態で、上記樹脂組成物に、所定波長領域(350nm~780nm)の光を照射するか、または配向膜面のみをマスク材で光遮断して紫外光を照射することにより、上記樹脂組成物を硬化させ、2枚の基板を接着固定し貼り合わせて、液晶表示装置を作る。

【0045】

【発明の実施の形態】以下、本発明を実施例に基づき詳細に説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。

【0046】2枚の配向膜付き電極基板の接着固定に用いたシール材の光硬化性樹脂組成物の組成と組成No.

40を表2に示した。

【0047】

【表2】

11

\*) 組成は重量比を示す。

〔0048〕ここで、組成No. 1～No. 6はアクリル系ラジカル重合型光硬化性樹脂組成物、組成No. 7～No. 12はエン／チオール系ラジカル重合型光硬化性樹脂組成物、組成No. 13～No. 15はアクリル系ラジカル重合型光硬化性樹脂組成物であるが25℃の粘度が発明範囲を外れる組成物をそれぞれ示す。ただし、粘度は回転粘度計で測定した。

〔0049〕上記樹脂組成物（シール材）を、図2に示すように、ディスペンサーを用いて一方の配向膜付き電極基板8上にロの字形パターン10となるように塗布し、パターン中央部に、必要量の液晶12を滴下する。他方の配向膜付き電極基板9上の画面領域に6.5μm径のビーズ状スペーサー11を散布する。

【0050】これら2枚の電極基板を、それぞれの配向膜面を内側にして、真空中でスペーサーを介して位置合わせを行い、常圧にもどしつつ基板間のギャップを所望の間隔に調整する。

【0051】次に、本発明の方法であるが、位置合わせおよびギャップ出しが終わった状態で、図4および図5に示すように、所定の条件で光を照射してシール材22および29を硬化させた。

【0052】すなわち、図4は、本発明の波長350nm以下の中を遮断するためのカットフィルター25として色ガラスフィルターUV-35（東芝硝子社製）を用い、高圧水銀灯の光源26からの光を波長制限して照射し、上記樹脂組成物を光硬化する方法を示す。また、図5は、本発明のマスク材32として、厚みがほぼ2mmの黒く塗装した金属アルミニウム板を用い、配向膜面を

光遮断して、高圧水銀灯の光源33からの光を波長制限しないで全照射し、上記樹脂組成物を光硬化する方法を示す。

【0053】上記のように硬化させて得られた液晶表示装置35について、特性として表示画面が良好か否かを目視で観察する。

【0054】次に、上記で得られた液晶表示装置35の  
30 ポリイミド系配向膜34による配向特性の評価法を図6  
に示した。

【0055】 すなわち、2枚の偏光板39の偏光方向を互いに直交させて、液晶表示装置35をそれらの間に挟み、片側を光40の方向に向けて、他方から眼41で目視する。

【0056】配向乱れが無く光が均一に見える時には、液晶表示装置35の配向膜34に損傷が無く、配向特性が良好であることを示す。

40 【0057】一方、光が不均一に見える時には、配向膜34が損傷を受け、配向特性が不良であることを示す。他の特性としては、接着性を求めた。シール材の剥離の有無を目視で観察し、剥離が見られない液晶表示装置は接着性が良好、剥離が見えるものは接着性が不良であることを示す。

【0058】なお、液晶表示装置の配向特性および接着性は、ともに、初期だけではなく、高温放置試験（60°C、1000時間）および高温高湿試験（70°C、95%RH、500時間）の信頼性試験も行った。

〔0059〕表2の組成の光硬化性樹脂組成物（シール材）を用いて、硬化条件を変え、液晶表示装置の上記特

性を検討した。結果を表3に示した。

【0060】

\*

\*【表3】

硬化条件、特性	N.o.	実施例						比較例								
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
硬化条件	樹脂組成N.o.	1-8	7-12	1-6	7-12	1-6	7-12	1-6	7-12	1-6	7-12	1-6	7-12	1-3	1-4	1-5
	カットフィルター	有り	有り	-	-	有り	有り	無し	無し	-	-	無し	無し	有り	有り	有り
	マスク材	-	-	有り	有り	-	-	-	-	無し	無し	-	-	-	-	-
	光* $100\text{mW/cm}^2 \times 90\text{s}$	→	-	→	-	-	-	→	-	→	-	-	-	→	→	→
	光* $100\text{mW/cm}^2 \times 50\text{s}$	-	→	-	→	-	-	-	→	-	→	-	-	-	-	-
	光* $100\text{mW/cm}^2 \times 30\text{s}$	-	-	-	-	→	→	-	-	-	-	→	→	-	-	-
	表示面面	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	×	×	×
	配向特性	初期	○	○	○	○	○	×	×	×	×	×	○	○	○	○
	高溫放置後 (60°C, 100h)	○	○	○	○	○	○	×	×	×	×	×	○	○	○	○
接着性	高溫高湿放置後 (70°C, 95%RH, 500h)	○	○	○	○	○	○	×	×	×	×	×	○	○	○	○
	初期	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	高溫放置後 (60°C, 100h)	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	高溫高湿放置後 (70°C, 95%RH, 500h)	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○

\*）光照射条件は波長365nm基準の値。sは秒を表す。

矢印記号→は左記の光照射条件を利用することを示す。

\*\*）RHは相対湿度、hは時間を表す。

記号○は良好、×は不良を示す。

【0061】ここで、例えば、実施例N.o. 1は、表2のN.o. 1～N.o. 6までの6種類の樹脂組成物を別々に、カットフィルタ有り、且つ光照射条件100mW/cm<sup>2</sup>（波長365nm）×90秒で作った6種類の液晶表示装置すべてを示し、表3で実施例N.o. 1の特性が○になっているのは、上記6種類の液晶表示装置すべての特性が良好であることを示すものである。

【0062】表3から、実施例N.o. 1～N.o. 6は、光硬化前の樹脂組成物の25°Cにおける粘度が発明範囲を満たすために、液晶表示装置の表示画面が良好であり、また、光硬化時に本発明のカットフィルターまたはマスク材があるため、光照射条件によらず、液晶表示装置の配向特性および接着性が初期、信頼性試験後ともに良好であることがわかる。

【0063】一方、比較例N.o. 7～N.o. 12は、光硬化前の樹脂組成物の25°Cにおける粘度が発明範囲を満たすために、液晶表示装置の表示画面は良好であり、また、光硬化時に本発明のカットフィルターおよびマスク材のいずれも無いため、液晶表示装置の接着性は良好であるが、配向特性が初期から不良であることがわかる。

【0064】また、比較例N.o. 13～N.o. 15は、光硬化時に本発明のカットフィルターがあるため、液晶表示装置の配向特性および接着性が初期、信頼性試験後ともに良好であるが、光硬化前の樹脂組成物の25°Cにおける粘度が発明範囲を外れるために、液晶表示装置の表示画面が不良であることがわかる。

【0065】さらに、検討を進め、表3の実施例N.o.

1～N.o. 6の液晶表示装置は、上記以外の電気特性等の必要特性もすべて初期、信頼性試験後ともに良好であることが明らかになった。

【0066】また、液晶表示装置のギャップ精度および位置精度は、熱硬化型エポキシ系シール材を用いた図1の方法（従来法）では、それぞれ、(6.5±0.5) μm, 6.0 μmであるが、本発明の方法（表3の実施例N.o. 1～N.o. 6）では、それぞれ、(6.5±0.2) μm, 2.0 μmであり、精度が向上していることがわかる。

【0067】また、一方に薄膜トランジスター（TF T）およびカラーフィルターが付いている配向膜付き電極基板と他方に透明導電膜が付いている配向膜付き電極基板が配向膜面を内側に対向する液晶表示装置は、本発明の方法（表3の実施例N.o. 1～N.o. 6）で、透明導電膜側から光を照射して作り得ることが明らかになった。

40 【0068】

【発明の効果】以上説明したように、本発明は従来技術の欠点を解決したものであり、本発明の液晶表示装置は、液晶の注入に時間がかかりず、2枚の基板の位置ずれおよびギャップバラツキが非常に小さく、また液晶汚染やゴミ混入が無く、電極基板上の配向膜に損傷を与えて作られ、液晶の配向特性も良好であった。本発明を適用することによって、安価で高信頼性の液晶表示装置の製造が可能となった。

【図面の簡単な説明】

50 【図1】従来発明に関する液晶表示装置の概略図であ

る。

【図2】本発明に係る液晶表示装置の概略図である。

【図3】従来発明に関する液晶表示装置の概略図である。

【図4】本発明に係る樹脂組成物硬化方法を示す図である。

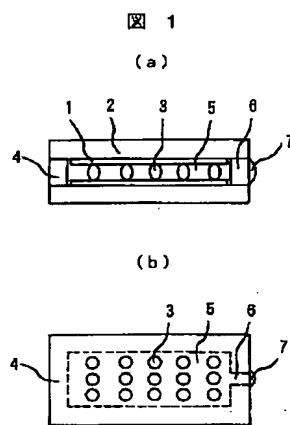
【図5】本発明に係る樹脂組成物硬化方法を示す図である。

【図6】本発明に係る液晶表示装置の配向特性の評価法を示す図である。

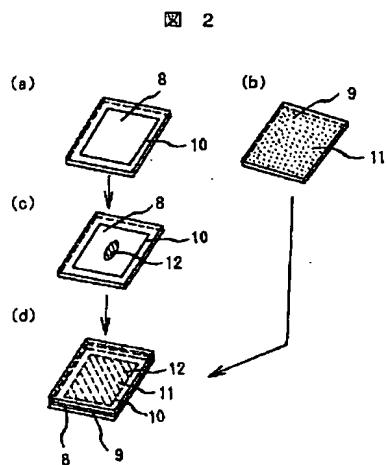
\*【符号の説明】

1, 20, 27, 34…配向膜、2, 8, 9, 13, 14…配向膜付き電極基板、3, 11, 17, 23, 30, 37…スペーサー、4…熱硬化型エポキシ系シール材、5, 12, 18, 24, 31, 38…液晶、6…液晶注入口、7, 19…封止材、10, 16, 22, 29, 36…シール材、15…液晶排出口、21, 28, 35…液晶表示装置、25…カットフィルター、26, 33…光源、32…マスク材、39…偏光板(2枚)、\*10 40…光(可視光等)、41…眼。

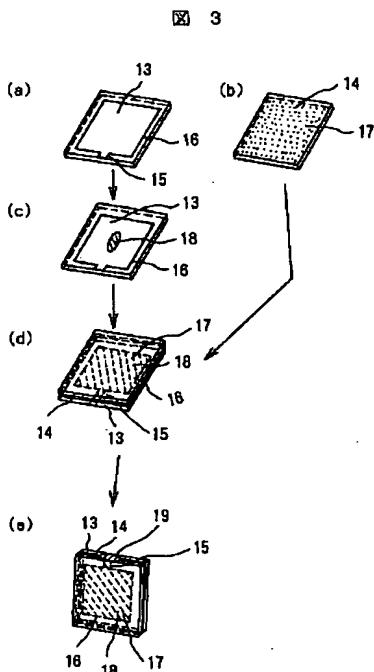
【図1】



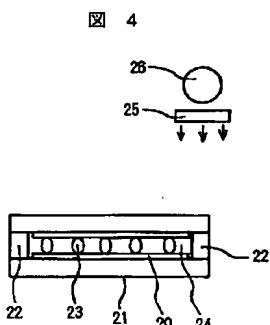
【図2】



【図3】



【図4】



【図5】

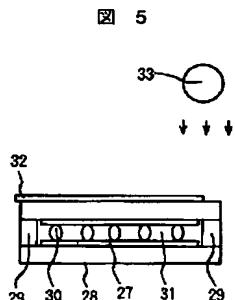
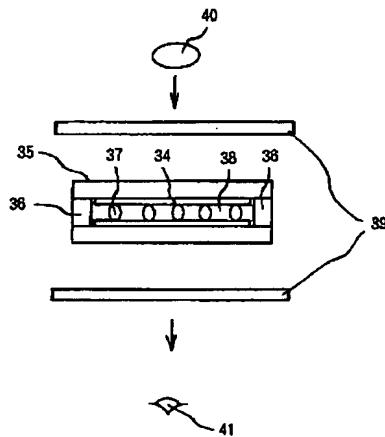


図4

図5

【図6】

図6



## フロントページの続き

(72)発明者 須藤 亮一

神奈川県横浜市戸塚区吉田町292番地 株  
式会社日立製作所生産技術研究所内

F ターム(参考) 2H089 LA07 MA04Y NA09 NA22  
 NA25 NA35 NA39 NA44 NA49  
 PA16 QA12 QA13 TA02 TA04  
 TA09  
 4J011 PA45 PA76 PC02 PC08 QA03  
 QA19 QA20 QA26 QA27 QA34  
 QA46 RA10 RA11 RA17 SA01  
 SA21 SA31 SA41 SA63 SA64  
 TA04 UA01 UA06 VA01 WA01  
 5G435 AA17 BB12 HH20 KK05